

フェニルチオラジカルとフェノキシラジカルの電子遷移分光

(東京理科大学) ○荒木光典・輪胡宏学・庭山桂・築山光一

Electronic spectroscopy of the phenylthio radical and the phenoxy radical

(Tokyo Univ. Science) Mitsunori ARAKI, Hiromichi WAKO,

Kei NIWAYAMA and Koichi TSUKIYAMA

Diffuse interstellar bands (DIBs) still remain the longest standing unsolved problem in spectroscopy and astrochemistry, although several hundreds of DIBs have been already detected. One of the best approaches to identify carrier molecules of DIBs is a measurement of DIB candidate molecule produced in the laboratory to compare their absorption spectra with astronomically observed DIB spectra. Radical in a gas phase is a potential DIB candidate molecule. In this work, the phenylthio radical C_6H_5S and the phenoxy radical C_6H_5O produced in discharge were observed by using the cavity ringdown (CRD) spectrometer and the discharge emission spectrometer, respectively. The phenylthio radical was observed in the discharge of thiophenol C_6H_5SH . The wavelength and rotational profile of the electronic transition of the phenylthio radical was measured. The electronic transition of the phenoxy radical in the discharge of phenol C_6H_5OH was tentatively detected at 610.64 nm. Comparison studies of the thiophenoxy and phenoxy radicals were made with known DIB.

はじめに

星間空間には希薄な分子雲が存在し、その分子雲の分子による可視光領域の吸収線 Diffuse Interstellar Bands (DIBs) が観測されている。発見以来 90 年以上が経過し現在 600 本程度が検出されている。その起源となる分子は、宇宙の化学進化のひとつの段階を示すものと考えられるが、未だに同定されていない。これらを同定するため、放電による星間分子の生成と高分解能測定を行っている。

多環芳香族化合物は DIBs の有力候補のひとつとして注目されている。さらに、これまで硫黄や酸素を含む星間分子が数多く発見されていることから、これら元素を含む芳香族化合物の DIBs としての可能性を検討する必要がある。特に Shibuya *et al.* [1] によって報告されているフェニルチオラジカル (C_6H_5S) の 0-0 バンドは、これまで報告された 517.6 nm (Air) の DIB にかなり近い位置にある。本研究では、フェニルチオラジカルとフェノキシラジカル (C_6H_5O) を放電により生成し、それらの電子遷移のスペクトルを測定した。得られた結果から予想される低温でのスペクトルと DIBs の比較検討を行った。

測定

ラジカルの生成には、長さ 2 cm のステンレス電極によるホロカソード放電を用いた。フェニルチオラジカルはチオフェノールのみの放電から、フェノキシラジカルはヘリウムの中に少量のフェノールあるいはアニソールを導入した放電から生成された。フェニルチオラジカルの電子遷移の波長はこれまでに報告されているため[1]、回転プロファイルと遷移波長の精密測定を Cavity Ringdown 分光器により行った。一方、フェノキシラジカルの測定のためには、広範囲のスペクトルを得られる放電発光分光器を用いた。

結果と解析

フェニルチオラジカルの $^2A_2 \leftarrow X^2B_1$ 電子遷移の 0-0 バンドの高分解能吸収スペクトルを測定した(図1上)。観測されたフェニルチオラジカルの回転温度は 300 K 程度であった。DIBs と比較する

ためには、低温での回転プロファイルと波長を正確に知る必要がある。そのためには励起状態と基底状態の回転定数が必要である。基底状態の回転定数は量子化学計算(B3LYP/cc-pVTZ)から $A = 0.1893 \text{ cm}^{-1}$, $B = 0.0546 \text{ cm}^{-1}$, $C = 0.0424 \text{ cm}^{-1}$ と求められた。励起状態の回転定数は、得られたスペクトルの回転プロファイルと基底状態の分子定数から、 $\Delta A = 0.0073(5) \text{ cm}^{-1}$, $\Delta(B + C)/2 = -0.0017(1) \text{ cm}^{-1}$ と求められた(図1下)。このとき、回転温度は300 Kを仮定した。得られた回転定数を用いて、10 Kの星間空間におけるフェニルチオラジカルの吸収スペクトルを予想した(図2上)。そして、恒星HD204827方向の分子雲で観測されているDIBs [2] との比較検討を行った。Shibuya *et al.*の研究では0-0バンドは、517.6 nmのDIBに一致する可能性もあったが、今回の結果からは一致しないことが明らかになった。そこで、柱密度の上限値を求めるため、量子化学計算(TD-B3LYP/cc-pVTZ)による振動子強度 $f = 0.003$ とHobbs *et al.* [2]の天文観測の感度の値を用いた。このとき検出に必要なDIBのS/Nを5と仮定し、フェニルチオラジカルの10 Kにおけるバンド幅を1 Åと仮定した。その結果、この分子の柱密度の上限値として $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ を得た。フェニルチオラジカルのこの電子遷移は振動子強度が弱いため、これまでに上限値が求めた C_6H ($1.43 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [3])などに比べると、探査が浅いことがわかる。

一方、放電においてフェノール及びアニソールを用いることで、610.64 nm (Air) の位置に発光のピークが現れた。この波長はこれまでのフェノキシラジカルの低分解能吸収スペクトル [4] の結果とよく一致している。予想される0-1、0-2の振動バンドは他のフラグメント分子の妨害により検出できなかった。そこで、フェノール及びアニソールに構造が似ていてかつ解離によってフェノキシラジカルを生じない分子(ベンゼン等数種類)を用い放電を行った。その結果、このピークはフェノール及びアニソールを用いた場合しか得られないことが分かった。そこで、このピークをフェノキシラジカルの0-0バンドに暫定的に帰属した。このピークは、これまで報告された610.6 nmのDIBs [2] と波長の一致が見られる。そこで、この分子の回転プロファイルや振動構造の調査を行う必要がある。今後はCavity Ringdown 分光器を用いた測定を行う予定である。

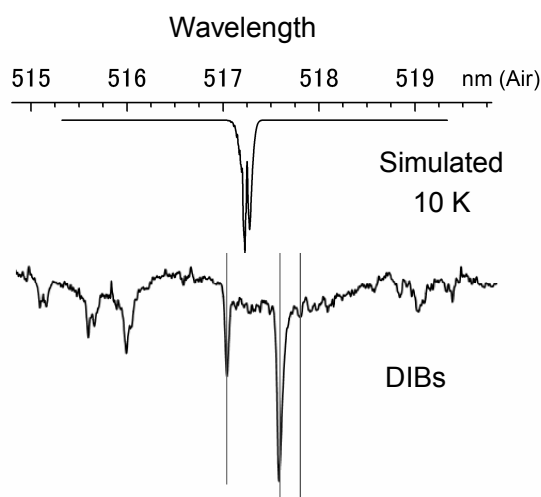
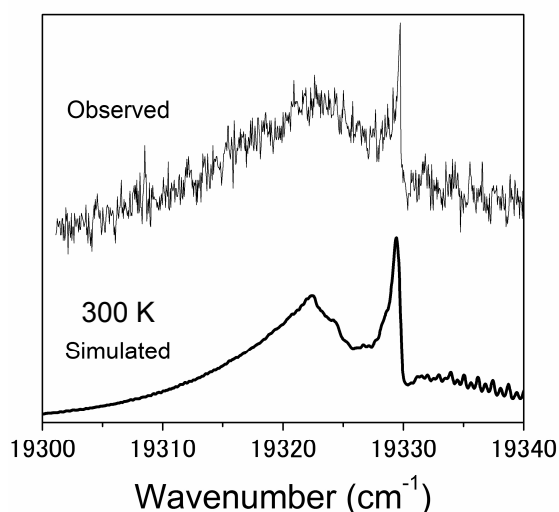


図1 観測されたフェニルチオラジカルのスペクトルとそのシミュレーション 図2 DIBsとフェニルチオラジカルの比較

- [1] Shibuya *et al.*, Chem. Phys, 121, 237-244 (1988), [2] Hobbs *et al.*, ApJ, 680, 1256-1270 (2008), [3] Motylewski *et al.*, ApJ, 531, 312-320 (2000), [4] Ward, Spectrochimica Acta, 24A, 813-818 (1968)